

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001314798
PUBLICATION DATE : 13-11-01

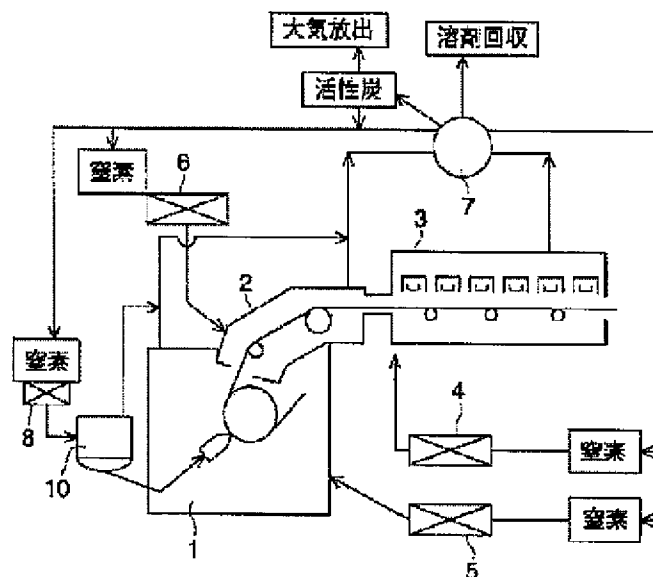
APPLICATION DATE : 09-05-00
APPLICATION NUMBER : 2000135726

APPLICANT : KONICA CORP;

INVENTOR : TOBISAWA SEIICHI;

INT.CL. : B05C 9/14 B05D 3/04 F26B 13/02
G03C 1/74

TITLE : COATING/DRYING DEVICE,
COATING/DRYING METHOD AND
COATED MATERIAL MANUFACTURE
THEREBY



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a coating/drying device for keeping the quality of the surface of a coating film excellent after drying while increasing the recovery efficiency of an applied solvent in case of manufacturing a photosensitive material or a display material using the solvent, the coating/drying method and a coated material having the quality of the surface of the coating film kept excellent.

SOLUTION: A coating/drying device having at least a coating process and drying processes, has at least 2 drying processes existing under an inert gas atmosphere and each having a structure to recover the evaporated solvent, after the coating process. The drying process nearest to the coating process among the drying processes has a drying rate slower than that in the next drying process.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-314798
(P2001-314798A)

(43)公開日 平成13年11月13日(2001.11.13)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
B 0 5 C 9/14		B 0 5 C 9/14	2 H 0 2 3
B 0 5 D 3/04		B 0 5 D 3/04	A 2 H 1 2 3
F 2 6 B 13/02		F 2 6 B 13/02	3 L 1 1 3
G 0 3 C 1/74		G 0 3 C 1/74	4 D 0 7 5
	3 5 1		3 5 1 4 F 0 4 2
審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 9 頁)			

(21)出願番号 特願2000-135726(P2000-135726)

(22)出願日 平成12年5月9日(2000.5.9)

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 飛沢 誠一

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社
社内

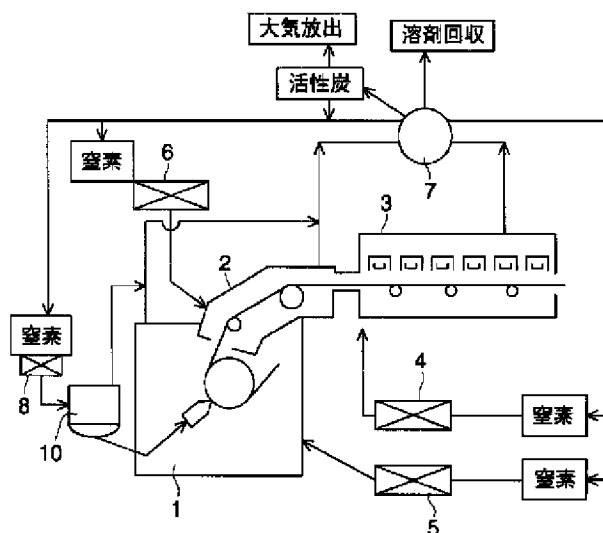
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 塗布乾燥装置、塗布乾燥方法及び其れにより造られた塗布物

(57)【要約】

【課題】 溶剤を使用した感光材料及び表示材料の製造を行う場合において、使用されている溶剤の回収効率を上げながらも、乾燥後の塗膜表面の品質を良好に保つための塗布乾燥装置、塗布乾燥方法及び塗膜表面の品質を良好に保った塗布物を提供する。

【解決手段】 少なくとも塗布工程及び乾燥工程を有する塗布乾燥装置において、該塗布工程の後に少なくとも2つの、不活性ガス雰囲気下にある、蒸発した溶剤を回収する機構を有する乾燥工程を有し、該乾燥工程のうち最も塗布工程に近い乾燥工程の乾燥速度は、次の乾燥工程の乾燥速度よりも遅いことを特徴とする塗布乾燥装置。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも塗布工程及び乾燥工程を有する塗布乾燥装置において、該塗布工程の後に少なくとも 2 つの、不活性ガス雰囲気下にある、蒸発した溶剤を回収する機構を有する乾燥工程を有し、該乾燥工程のうち最も塗布工程に近い乾燥工程の乾燥速度は、次の乾燥工程の乾燥速度よりも遅いことを特徴とする塗布乾燥装置。

【請求項 2】 前記乾燥工程のうち最も塗布工程に近い乾燥工程の乾燥温度は、次の乾燥工程の乾燥温度よりも低いことを特徴とする請求項 1 記載の塗布乾燥装置。

【請求項 3】 少なくとも不活性ガス雰囲気下にある塗布工程及び乾燥工程を有する塗布乾燥装置において、塗布工程に続く乾燥工程では、吹き出される不活性ガスが、直接塗布物表面に当たらないように吹き出し方向が調整されていることを特徴とする塗布乾燥装置。

【請求項 4】 乾燥工程では、塗布物の残留溶剤濃度が 20 質量%以上であることを特徴とする請求項 3 記載の塗布乾燥装置。

【請求項 5】 少なくとも塗布工程及び乾燥工程のそれぞれの工程を流通し、蒸発した溶剤を含む不活性ガスを収集した後、該収集した不活性ガスから溶剤を回収することを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項記載の塗布乾燥装置。

【請求項 6】 収集した蒸発した溶剤を含む不活性ガスからの溶剤の回収が、溶剤の液化と活性炭による吸着によってなされることを特徴とする請求項 5 記載の塗布乾燥装置。

【請求項 7】 溶剤を回収された後の不活性ガスが、再利用されることを特徴とする請求項 5 又は 6 記載の塗布乾燥装置。

【請求項 8】 塗布及び乾燥の各工程は独立に不活性ガス流量が調整されていることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか 1 項記載の塗布乾燥装置。

【請求項 9】 塗布及び乾燥の各工程は独立に工程温度が調整されていることを特徴とする請求項 1～8 のいずれか 1 項記載の塗布乾燥装置。

【請求項 10】 塗布及び乾燥の各工程の平均酸素濃度は 2 質量%以下に調整されていることを特徴とする請求項 1～9 のいずれか 1 項記載の塗布乾燥装置。

【請求項 11】 塗布及び乾燥の全ての工程がクローズド工程であることを特徴とする請求項 1～10 のいずれか 1 項記載の塗布乾燥装置。

【請求項 12】 請求項 1～11 のいずれか 1 項記載の塗布乾燥装置を用いたことを特徴とする塗布乾燥方法。

【請求項 13】 有機溶媒を含む塗布液から得られる塗布物を、塗布から残留溶媒濃度が少なくとも 40 質量%に乾燥されるまでの工程において、水分濃度 1 質量%以下の不活性ガス雰囲気に接していたことを特徴とする塗布物。

【請求項 14】 塗布物が、感光材料、表示材料であることを特徴とする請求項 13 記載の塗布物。

【請求項 15】 塗布物が、ハロゲン化銀写真感光材料であることを特徴とする請求項 14 記載の塗布物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、溶剤を使用した塗布型感光材料及び表示材料の製造を行うための塗布乾燥装置、塗布乾燥方法及び其れにより造られた塗布物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、溶剤を使用する塗布乾燥装置では、作業員の健康を守るため作業環境を考慮し、また外部に排出し環境破壊を起こさないように、そして引火爆発等を防ぎ安全性を確保するため、不活性ガス雰囲気下で塗布乾燥を行い、塗布乾燥装置には溶剤回収の機構が設けられている。

【0003】例えば、特開昭 63-70246 号公報、同 63-70247 号公報、同 63-70248 号公報には、塗布室と乾燥室を連結させ、それぞれに不活性ガスを供給し、これらから排出される不活性ガスを冷却してそこに含まれている有機溶剤を凝縮回収し、残った不活性ガスを再利用する技術が開示されている。また、特開平 6-320078 号公報には、有機溶剤回収に関連して熱交換機の効率を向上させる技術が開示されている。これらの方法では、溶剤の回収効率はある程度向上させることができるものの、乾燥方法自体の問題が解決されていないため、肝心の塗布物の、特に粒子状物質を含む塗布物、例えばハロゲン化銀写真感光材料等の塗布に適用した場合、塗膜表面品質に関しては充分ではないという欠点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、溶剤を使用した感光材料及び表示材料の製造を行う場合において、使用されている溶剤の回収効率を上げながらも、乾燥後の塗膜表面の品質を良好に保つための塗布乾燥装置、塗布乾燥方法及び塗膜表面の品質を良好に保った塗布物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、不活性ガス雰囲気下で塗布乾燥を行い、その際の乾燥条件、不活性ガス吹き付け条件及び不活性ガス成分を調整することにより本発明の目的が達成されることを見出し、本発明に至った。

【0006】即ち、本発明の目的は下記構成の何れかを採ることにより達成される。

〔1〕 少なくとも塗布工程及び乾燥工程を有する塗布乾燥装置において、該塗布工程の後に少なくとも 2 つの、不活性ガス雰囲気下にある、蒸発した溶剤を回収する機構を有する乾燥工程を有し、該乾燥工程のうち最も

塗布工程に近い乾燥工程の乾燥速度は、次の乾燥工程の乾燥速度よりも遅いことを特徴とする塗布乾燥装置。

【0007】〔2〕 前記乾燥工程のうち最も塗布工程に近い乾燥工程の乾燥温度は、次の乾燥工程の乾燥温度よりも低いことを特徴とする〔1〕記載の塗布乾燥装置。

【0008】〔3〕 少なくとも不活性ガス雰囲気下にある塗布工程及び乾燥工程を有する塗布乾燥装置において、塗布工程に続く乾燥工程では、吹き出される不活性ガスが、直接塗布物表面に当たらないように吹き出し方向が調整されていることを特徴とする塗布乾燥装置。

【0009】〔4〕 乾燥工程では、塗布物の残留溶剤濃度が20質量%以上であることを特徴とする〔3〕記載の塗布乾燥装置。

【0010】〔5〕 少なくとも塗布工程及び乾燥工程のそれぞれの工程を流通し、蒸発した溶剤を含む不活性ガスを収集した後、該収集した不活性ガスから溶剤を回収することを特徴とする〔1〕～〔4〕のいずれか1項記載の塗布乾燥装置。

【0011】〔6〕 収集した蒸発した溶剤を含む不活性ガスからの溶剤の回収が、溶剤の液化と活性炭による吸着によってなされることを特徴とする〔5〕記載の塗布乾燥装置。

【0012】〔7〕 溶剤を回収された後の不活性ガスが、再利用されることを特徴とする〔5〕又は〔6〕記載の塗布乾燥装置。

【0013】〔8〕 塗布及び乾燥の各工程は独立に不活性ガス流量が調整されていることを特徴とする〔1〕～〔7〕のいずれか1項記載の塗布乾燥装置。

【0014】〔9〕 塗布及び乾燥の各工程は独立に工程温度が調整されていることを特徴とする〔1〕～〔8〕のいずれか1項記載の塗布乾燥装置。

【0015】〔10〕 塗布及び乾燥の各工程の平均酸素濃度は2質量%以下に調整されていることを特徴とする〔1〕～〔9〕のいずれか1項記載の塗布乾燥装置。

【0016】〔11〕 塗布及び乾燥の全ての工程がクローズド工程であることを特徴とする〔1〕～〔10〕のいずれか1項記載の塗布乾燥装置。

【0017】〔12〕 〔1〕～〔11〕のいずれか1項記載の塗布乾燥装置を用いたことを特徴とする塗布乾燥方法。

【0018】〔13〕 有機溶媒を含む塗布液から得られる塗布物を、塗布から残留溶媒濃度が少なくとも40質量%に乾燥されるまでの工程において、水分濃度1質量%以下の不活性ガス雰囲気に接していたことを特徴とする塗布物。

【0019】〔14〕 塗布物が、感光材料、表示材料であることを特徴とする〔13〕記載の塗布物。

【0020】〔15〕 塗布物が、ハロゲン化銀写真感光材料であることを特徴とする〔14〕記載の塗布物。

【0021】本発明においては、塗布工程の後に少なくとも2つの乾燥工程を有し、前記乾燥工程のうち最も塗布工程に近い乾燥工程の乾燥速度は、次の乾燥工程の乾燥速度よりも遅くなるように設定する。乾燥速度を調整するためには、乾燥温度、乾燥風の調整が挙げられるが、本発明においては、塗膜表面品質を良好に維持するために乾燥温度による調整が好ましい。

【0022】塗布工程の温度 T_0 は、溶剤の蒸発を考慮して、 $10\sim 30^{\circ}\text{C}$ であり、好ましくは、 $15\sim 25^{\circ}\text{C}$ であり、さらに好ましくは $18\sim 25^{\circ}\text{C}$ である。また、塗布工程にもっとも近い乾燥工程の乾燥温度 T_1 は、塗布工程の温度 $T_0\sim T_0+8^{\circ}\text{C}$ の範囲であり、好ましくは $T_0\sim T_0+5^{\circ}\text{C}$ であり、さらに好ましくは、 $T_0\sim T_0+3^{\circ}\text{C}$ である。塗布工程にもっとも近い乾燥工程の次の乾燥工程の乾燥温度は、 $T_0+8^{\circ}\text{C}\sim T_0+40^{\circ}\text{C}$ であり、好ましくは $T_0+10^{\circ}\text{C}\sim T_0+30^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは、 $T_0+15^{\circ}\text{C}\sim T_0+25^{\circ}\text{C}$ である。

【0023】本発明においては、塗布は移動している支持体上になされるのが好ましい。移動する支持体は、例えばプラスチック製であり、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル支持体、ポリスチレン、シンジオタクチックポリスチレン、ポリカーボネート等が挙げられる。

【0024】支持体の移動速度は、塗布速度によって決められるが一般に、 $20\sim 500\text{m/分}$ であり、好ましくは $50\sim 400\text{m/分}$ であり、更に好ましくは、 $100\sim 350\text{m/分}$ である。

【0025】塗布工程に最も近い乾燥工程では、残留溶剤濃度が少なくとも50質量%になるまで乾燥され、さらに次の乾燥工程は少なくとも20質量%になるまで乾燥されるのが好ましい。最終的には5質量%以下にまで乾燥されるのが好ましい。ここで残留溶剤濃度とは、塗布物 W 中に含まれる溶剂量 S を $S/W\times 100$ で表したものである。溶剂量は一定の試料($10\text{cm}\times 10\text{cm}$)を採取し、質量 W_0 を素早く計る。 W_0 から支持体の質量を差し引いて W を求める。次いでその試料を 120°C 3時間加熱し、溶剤を完全に蒸発させる。冷却後試料の質量を測定し、 W_0 からの減量分を S とする。

【0026】本発明では、塗布に使用した溶剤の回収効率及び火災の危険をさけるために、塗布工程及び乾燥工程は不活性ガス雰囲気下にある。不活性ガスとは、常温、常圧において、塗布物に悪影響を及ぼさないガスであり、窒素ガス、二酸化炭素ガス、ヘリウムガス等が挙げられ、窒素ガスがもっとも好ましい。

【0027】本発明における、塗布工程及び塗布工程に最も近い乾燥工程では、乾燥のために使用される不活性ガス濃度は、純度として99質量%以上のものである。好ましくは、99.5質量%であり、更に好ましくは99.9質量%以上である。

【0028】本発明の不活性ガスに含まれる不純分とし

ては、酸素、水分等が挙げられるが、酸素は0.2質量%以下、水分は0.1質量%以下であることが好ましい。

【0029】本発明においては、上記純度の不活性ガスを用い、塗布乾燥工程の平均酸素濃度を2質量%以下、好ましくは1質量%以下に調整する。ここで平均酸素濃度とは、工程における酸素の濃度分布を平均化した濃度であり、取り込む空気のと不活性ガスの量とから計算により求めることができる。

【0030】不活性ガス雰囲気下にある塗布工程及び乾燥工程では、吹き出される不活性ガスが、直接塗布物表面に当たらないように吹き出し方向が調整される。例えば、移動する支持体と平行に流したり、吹き出し口に覆いを設けて、直接当たらないように調整される。残留溶剤濃度が高い塗布物の塗膜面に直接ガスがあたると塗膜表面に風紋が発生し、塗布物の品質を落とすことになるため、残留溶剤濃度が20質量%以上、好ましくは35質量%以上、さらに好ましくは50質量%以上である間は、不活性ガスが直接塗膜面に当たらないように吹き出し方向を調整する。

【0031】一般に不活性ガスは、溶剤の引火爆発を防止するために使用されるため、酸素濃度に関しては十分考慮されて用いられているが、本発明者らは、塗膜表面品質には、塗膜面への不活性ガスの吹き出しの他に、塗膜が乾燥するときの水分濃度が非常に影響するというところをも見出した。そのため、塗布物は、塗膜表面が、塗布後から残留溶媒濃度が少なくとも40質量%に乾燥されるまでの工程において水分濃度1質量%以下の不活性ガス、好ましくは0.8質量%以下、さらに好ましくは0.5質量%以下の不活性ガス雰囲気に接するように工程を搬送される。

【0032】また、水分は塗布物がハロゲン化銀写真感光材料であった場合、写真性能自体にも影響を及ぼすため、上記条件下での製造は必須要件である。

【0033】本発明において、乾燥工程の長さは、塗布物の膜厚、使用される溶剤の種類によっても異なるが、一般に5〜800mであり、好ましくは、10〜300mである。

【0034】また塗布幅は、0.3〜5mであり、好ましくは0.8〜3mである。塗布方式としては、押し出しコート、カーテンコート、ディップコート、リバーシロールコート等が使用できる。

【0035】塗布膜厚は、一般的な0.1〜200μmの範囲であるが、塗膜面の仕上がり品質を考慮すると20〜100μmが好ましい。

【0036】本発明は、溶剤を使用した塗布型感光材料及び表示材料の製造を行う場合における塗布乾燥装置、塗布乾燥方法及び塗布物に関するものである。特にハロゲン化銀写真感光材料に適用したときに顕著な効果が得られるものである。

【0037】さらに塗布工程、乾燥工程に加えて、塗布液調製容器（調液釜）をも物理的に密閉状態で分離し、それぞれを不活性ガス雰囲気にして、工程中で排出される塗布溶剤を回収する塗布乾燥装置とすることが望ましい。これにより調液部分と塗布工程及び乾燥工程を不活性ガスが循環し、不活性ガスのロスが無く、且つ、溶剤ガスを冷却面に接触させることにより、液化凝縮させて溶剤を回収し、溶剤回収後の不活性ガスを再びラインに循環させることで、完全密閉された回収循環システムを持つ塗布乾燥装置とすることができる。

【0038】尚、塗布液調製容器内部を不活性ガス雰囲気にすることは、従来でも行われることがあった。しかしながら、その塗布液調製容器内部で使用した不活性ガスは比較的量が多いにも係わらず、大気に放出しているケースがほとんどである。

【0039】上記方式を採用することにより、溶剤を含んだ不活性ガスを塗布調製容器内部、塗布工程から乾燥工程と溶剤濃度が徐々に増加した工程に送り込みながら、有効に循環し、もっとも高濃度の溶剤を含んだ時点で、冷却面に接触することにより、効率よく溶剤を回収することが可能であり、且つ工場内から溶剤の排出がないいわゆる“ゼロエミッション”が達成可能となる。

【0040】各々の工程を流通した不活性ガスは、各々の工程に取り付けられた不活性ガス排気口より排出される。一部隣の工程にまで移動することがあるが、隣の工程にも排気設備が独立に設けられるため、回収効率が落ちることはない。ただし、工程を止めたりして低濃度の溶剤を含んだ不活性ガスが発生する場合には、不活性ガスを通常の如き供給、排気による溶剤回収だけでは回収効率が落ちるため、活性炭に吸着させる溶剤回収方法を併用するのが好ましい。

【0041】不活性ガスは支持体の搬送方向に沿って流される場合と、その搬送方向の逆に流される場合があり、その塗布液の性質や設備上の都合により選択される。本発明においては、効率的な溶剤の回収を目的としているため搬送方向に沿って流すのが好ましい。

【0042】溶剤を含んだ不活性ガスは、調液工程にそのまま送り、溶剤の乾燥による析出等の塗布液調整、塗布液貯蔵の安定性改善のために利用してもよい。

【0043】

【発明の実施の形態】図1は、本発明が適用される塗布乾燥装置を説明するため、その構成を示した図である。

【0044】本発明における塗布乾燥装置は、塗布を実施する塗布工程1とそれに連結した複数の乾燥工程（これを第1乾燥工程、第2乾燥工程・・・と呼ぶことにする）とからなる。それぞれは、独立に温度調整され、さらに独立した不活性ガス（図1では窒素ガスを例として使用している）温度調整機構、供給機構、排出機構を持つ。温度調整に用いる熱交換機を各々4、5、6、8で示した。塗布工程1には、調液釜10から塗布液が供給

される。この調液釜も不活性ガス雰囲気下におかれている。各々から排出された不活性ガスは、一列に集めて凝集装置 7 で溶剤を回収する機構となっている。溶剤を回収後の不活性ガスは、再度供給機構に回される。装置を停止させたりする際には、さらに溶剤の回収率を高めるために、活性炭による溶剤吸着が行われ、不活性ガスは大気に放出される。

【0045】第 1 乾燥工程 2 の乾燥温度は、第 2 乾燥工程 3 の乾燥温度よりも低く設定されている。第 1 乾燥工程 2 の乾燥温度は、例えば 20℃であり、第 2 乾燥工程 3 の乾燥温度は、例えば 35℃である。また図示していないが、乾燥工程への不活性ガス吹き出し方向は、塗布物に直接吹き出されないように調整されている。

【0046】

【実施例】次に、本発明を実施態様に基づき具体的に説

《下引塗布液 a-1》

ブチルアクリレート (30 質量%)、t-ブチルアクリレート (20 質量%)、スチレン (25 質量%) 及び 2-ヒドロキシエチルアクリレート (25 質量%) の共重合体ラテックス液 (固形分 30%) 270 g
(C-1) 0.6 g
ヘキサメチレン-1, 6-ビス (エチレンウレア) 0.8 g
水で 1 リットルに仕上げる。

【0050】

《下引塗布液 b-1》

ブチルアクリレート (40 質量%)、スチレン (20 質量%)、グリシジルアクリレート (40 質量%) の共重合体ラテックス液 (固形分 30%) 270 g
(C-1) 0.6 g
ヘキサメチレン-1, 6-ビス (エチレンウレア) 0.8 g
水で 1 リットルに仕上げる。

【0051】引き続き、下引層 A-1 及び下引層 B-1 の上表面に、 8 W/m^2 のコロナ放電を施し、下引層 A-1 の上には、下記下引上層塗布液 a-2 を乾燥膜厚 0.1 μm になる様に下引層 A-2 として、下引層 B

* 明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

【0047】実施例 1

以下の例に示すように、有機銀を含有した画像記録媒体の製造を実施し、従来技術と比較した。

【0048】下引済み写真用支持体の作製

〈PET 下引済み写真用支持体の作製〉市販 2 軸延伸熱固定済みの厚さ 100 μm PET フィルムの両面に 8 W/m^2 のコロナ放電処理を施し、一方の面に下記下引塗布液 a-1 を乾燥膜厚 0.8 μm になるように塗設し乾燥させて下引層 A-1 とした。また反対側の面に下記帯電防止加工下引塗布液 b-1 を乾燥膜厚 0.8 μm になるように塗設し乾燥させて帯電防止加工下引層 B-1 とした。

【0049】

※-1 の上には下記下引上層塗布液 b-2 を乾燥膜厚 0.8 μm になる様に帯電防止機能をもつ下引上層 B-2 として塗設した。

【0052】

《下引上層塗布液 a-2》

ゼラチン 0.4 g/m^2 になる質量
(C-1) 0.2 g
(C-2) 0.2 g
(C-3) 0.1 g
シリカ粒子 (平均粒径 3 μm) 0.1 g
水で 1 リットルに仕上げる。

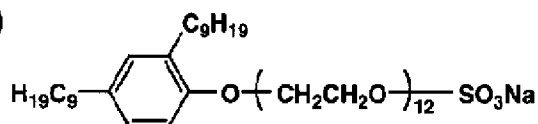
【0053】

《下引上層塗布液 b-2》

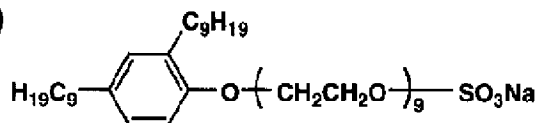
ゼラチン 60 g
(C-4) を成分とするラテックス液 (固形分 20%) 80 g
硫酸アンモニウム 0.5 g
(C-5) 12 g
ポリエチレングリコール (重量平均分子量 600) 6 g
水で 1 リットルに仕上げる。

【0054】

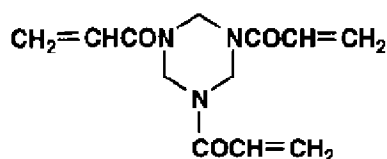
9
(C-1)



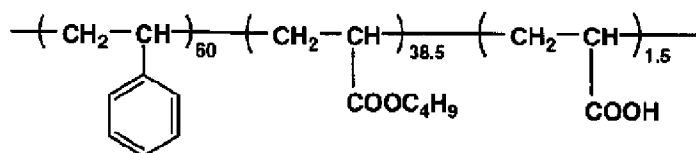
(C-2)



(C-3)



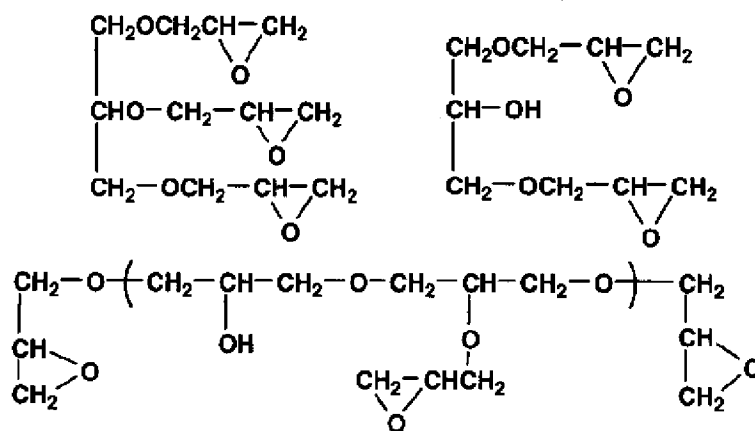
(C-4)



【0 0 5 5】

* * 【化2】

(C-5)



の3種の混合物

【0056】（支持体の熱処理）上記の下引済み支持体の下引乾燥工程において、支持体を140℃で加熱し、その後徐々に冷却した。

【0057】（ハロゲン化銀乳剤Aの調製）水900ml中にイナートゼラチン7.5g及び臭化カリウム10mgを溶解して温度35℃、pHを3.0に合わせた後、硝酸銀74gを含む水溶液370mlと（98/2）のモル比の臭化カリウムと沃化カリウムを含む水溶液及び $[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ 塩を銀1モル当たり 1×10^{-6} モル及び塩化ロジウム塩を銀1モル当たり 1×10^{-4} モルを、pAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で添加した。その後4-ヒドロキシ-

6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデンを添加しNaOHでpHを5に調整して平均粒子サイズ0.06 μm 、単分散度10%の投影直径面積の変動係数8%、〔100〕面比率87%の立方体沃臭化銀粒子を得た。この乳剤にゼラチン凝集剤を用いて凝集沈降させ脱塩処理後フェノキシエタノール0.1gを加え、pH5.9、pAg7.5に調整して、ハロゲン化銀乳剤Aを得た。さらに塩化金酸及び無機硫黄で化学増感を行った。

【0058】（ベヘン酸Na溶液の調製）945mlの純水にベヘン酸32.4g、アラキジン酸9.9g、ステアリン酸5.6gを90℃で溶解した。次に高速で攪

拌しながら 1.5 モル／リットルの水酸化ナトリウム水溶液 98 ml を添加した。次に濃硝酸 0.93 ml を加えた後、55℃に冷却して 30 分攪拌させてベヘン酸 Na 溶液を得た。

【0059】（ベヘン酸銀とハロゲン化銀乳剤 A のプレフォーム乳剤の調製）上記のベヘン酸 Na 溶液に前記ハロゲン化銀乳剤 A を 15.1 g 添加し水酸化ナトリウム溶液で pH 8.1 に調整した。その後 1 モル／リットルの硝酸銀溶液 147 ml を 7 分間かけて加え、さらに 20 分攪拌し限外濾過により水溶性塩類を除去した。できたベヘン酸銀は平均粒子サイズ 0.8 μm、単分散度 8% の粒子であった。分散物のフロックを形成後、水を取り除き、更に 6 回の水洗と水の除去を行った後乾燥さ*

* せた。

【0060】（感光性乳剤の調製）上記のごとくして作製したプレフォーム乳剤にポリビニルブチラール（平均分子量 3000）のメチルエチルケトン溶液（17 質量%）544 g とトルエン 107 g を徐々に添加して混合した後に、4000 rpm で分散させた。前記支持体上に以下の各層を順次形成し、試料を作製した。尚、塗布工程の温度は 20℃、塗布速度は 200 m／分とし、他の条件は各々表 1 に示す通りである。

【0061】バック面側塗布

以下の組成の液を塗布した。

【0062】

酢酸セルロース（10%メチルエチルケトン溶液）	15 ml / m ²
染料-1	7 mg / m ²
染料-2	7 mg / m ²
マット剤：単分散度 15% 平均粒子サイズ 10 μm 単分散シリカ	30 mg / m ²
C ₉ H ₁₇ - C ₆ H ₄ - SO ₃ Na	10 mg / m ²

感光層面側塗布

以下に示すように、感光層と表面保護層を押し出し同時重層塗布方式により塗布を実施した。

20* 以下の組成の液を塗布銀量が 2.1 g / m² になる様に塗布した。

【0064】

【0063】感光層 1

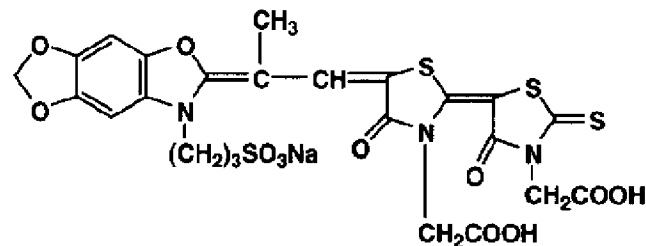
※

プレフォーム乳剤	240 g
増感色素（0.1%メタノール溶液）	1.7 ml
臭化カルシウム（0.1%メタノール溶液）	1.7 ml
カブリ防止剤（10%メタノール溶液）	1.2 ml
2-（4-クロロベンゾイル）安息香酸（12%メタノール溶液）	9.2 ml
2-メルカプトベンズイミダゾール（1%メタノール溶液）	11 ml
トリプロモメチルスルホキノリン（5%メタノール溶液）	17 ml
現像剤（20%メタノール溶液）	29.5 ml

【0065】

★★【化3】

増感色素



【0066】表面保護層

以下の組成の液を感光層の上に塗布した。

☆【0067】

☆

アセトン	35 ml / m ²
メチルエチルケトン	17 ml / m ²
酢酸セルロース	2.3 g / m ²
メタノール	7 ml / m ²
フタラジン	250 mg / m ²
4-メチルフタル酸	180 mg / m ²

テトラクロロフタル酸
テトラクロロフタル酸無水物
マツト剤

単分散度10%平均粒子サイズ4 μ m単分散シリカ

$C_9H_{17}-C_6H_4-SO_3Na$

150mg/m²

170mg/m²

70mg/m²

10mg/m²

《露光及び現像処理》上記で作製した熱現像感光材料に810nmの半導体レーザーを有するイメージャーで露光した。その後ヒートドラムを有する自動現像機を用いて、110℃で15秒熱現像処理した。その際、露光及び現像は23℃、50%RHに調湿した部屋で行った。

【0068】《400nmにおける光学透過濃度の測定》(株)島津製作所製分光光度計UV-1200を用いて、現像後試料未露光部の部分の400nmにおける透過濃度を測定した。その中で、濃度が全体平均値より50%低く、その面積が直径50 μ mを越える場合その欠陥点を除き、各濃度の変動を塗布幅手方向に1m当たり100点測定し比較した。

*

*【0069】偏差値が3%を上回るものは、実用性が乏しい。

《熱現像後のカブリ濃度の評価》上記で作製した熱現像感光材料を2つに分け、片方を50℃、50%RHの強制劣化装置に5日間投入し、そのカブリ濃度を測定した。ここでいうカブリ濃度とは網点0%の露光をした部分の濃度をいう。値の小さいものほど良く、0.04を上回るものは実用上問題である。

【0070】結果を表1に示す。

【0071】

【表1】

実験 No.	乾燥工程温度(℃)		乾燥時間(分)		水分濃度 (質量%)	不活性ガスを直接当て 始めたときの残留溶媒量 (質量%)	濃度ムラ (標準偏差%)	カブリ	備 考
	第1工程	第2工程	第1工程	第2工程					
1	25	40	1	1	0.2	10	0.1	0.01	本発明
2	28	45	1	1	0.2	20	0.3	0.01	本発明
3	25	40	1	1	0.2	50	1.3	0.01	本発明
4	40	40	0.5	1	0.2	20	1.5	0.01	本発明
5	25	25	1	2	0.2	20	0.2	0.02	本発明
6	40	25	1	1	0.2	20	2.0	0.01	本発明
7	30	47	1	1	0.2	30	0.8	0.01	本発明
8	25	40	1	1	1.7	20	0.2	0.03	本発明
9	28	45	1	1	1.6	10	0.2	0.03	本発明
10	30	47	1	1	1.4	30	0.8	0.03	本発明
11	30	30	1	1	1.6	70	4.5	0.05	比較
12	25	40	1	1	1.0	10	0.1	0.02	本発明
13	30	30	1	1	0.2	30	0.8	0.02	本発明
14	30	30	1	1	1.5	20	0.5	0.03	本発明

【0072】尚、塗布工程に続く乾燥工程で、吹き出される不活性ガスが、直接塗布物表面に当たらないように吹き出し方向を調整しなかったものは、塗布ムラが生じ、それに基づく現像後の濃度ムラも発生した。

【0073】実験No. 11は、本発明外の比較である。その他のものは、何れかの本発明の範囲内にあり、性能的に一応実用性のある特性を示している。中でも実験No. 1は、請求項1で規定する乾燥工程条件も、請求項13で規定する水分濃度と残留溶媒量の規定においても範囲内にあり、そのため特に優れた特性を持つことがわかる。

【0074】

【発明の効果】本発明により、溶剤を使用した感光材料及び表示材料の製造を行う場合において、使用されてい

る溶剤の回収効率を上げながらも、乾燥後の塗膜表面の品質を良好に保つための塗布乾燥装置、塗布乾燥方法及び塗膜表面の品質を良好に保った塗布物を提供することが出来る。

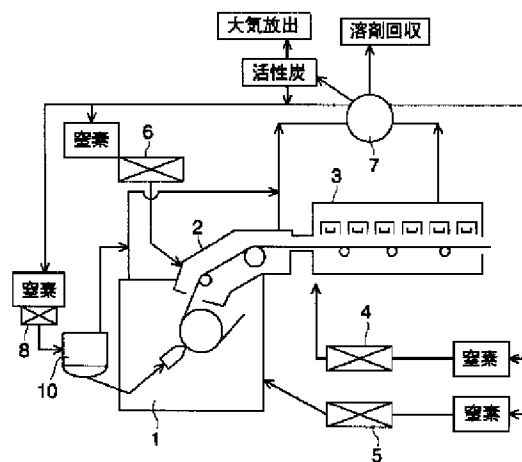
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明が適用される塗布乾燥装置の構成図。

【符号の説明】

- 1 塗布工程
- 2 第1乾燥工程
- 3 第2乾燥工程
- 4、5、6、8 熱交換機
- 7 凝集装置
- 10 調液釜

【図 1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 2H023 EA01 EA05
 2H123 AB00 AB03 AB25 BC00 BC01
 BC10 CB00 CB03
 3L113 AA02 AB02 AC28 AC35 AC45
 AC46 AC49 AC64 BA32 DA01
 DA21 DA24
 4D075 AC02 BB24Z BB57Z BB95Z
 CA47 DA04 DC27 EA05
 4F042 AA22 BA11 BA19 CC07 DB36
 DE04 DE07 DE09